

# Citation 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-504348

(P2000-504348A)

(43) 公表日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

A 6 1 K 7/13  
7/135

A 6 1 K 7/13  
7/135

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願平10-523101  
(86) (22) 出願日 平成9年8月29日 (1997.8.29)  
(85) 翻訳文提出日 平成10年7月15日 (1998.7.15)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 7 / 0 4 6 9 9  
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 2 2 0 7 8  
(87) 国際公開日 平成10年5月28日 (1998.5.28)  
(31) 優先権主張番号 1 9 6 4 7 4 9 3 . 0  
(32) 優先日 平成8年11月16日 (1996.11.16)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)  
(31) 優先権主張番号 1 9 6 4 7 4 9 4 . 9  
(32) 優先日 平成8年11月16日 (1996.11.16)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 ウエラ アクチェンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、デー—64274 ダルム  
シュタット、ベルリーネル アレー 65  
(72) 発明者 クンツ, マニュエラ  
スイス連邦、ツェーハー—1723 マーリ  
ー、ルート ドュ コンフィン 18  
(72) 発明者 ル クリュー, ドミニク  
スイス連邦、ツェーハー—1723 マーリ  
ー、レ エピネット 13  
(74) 代理人 弁理士 武石 靖彦 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維を染色および脱色するための薬剤

(57) 【要約】

繊維、特に髪の毛の染色および脱色のための多成分キットであって、繊維、特に髪を酸化染色または非酸化染色するための成分 (I) としての薬剤と、リダクトンおよび/またはチオールおよび/または亜硫酸塩の成分を含む色を還元脱色するための成分 (II) としての薬剤とを含むことを特徴とする多成分キット。

**【特許請求の範囲】**

1. 酸化染料および／または直接染料で染色した繊維、特に髪を還元脱色するための薬剤であって、リダクトンおよび／またはチオールおよび／または亜硫酸塩を含むことを特徴とする薬剤。
2. 少なくとも1種類のリダクトン、少なくとも1種類のチオール、および少なくとも1種類の亜硫酸塩の組み合わせを含むことを特徴とする請求項1に記載の薬剤。
3. 前記リダクトンは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸若しくはこれらの塩およびエステル、ヒドロキシプロパンジール、2, 3-ジヒドロキシ-2-シクロペンテン-1-オン、および上記化合物の混合物から選択されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の薬剤。
4. 前記アスコルビン酸またはイソアスコルビン酸の塩は、アルカリ金属アスコルベート、アルカリ土類金属アスコルベート、アルカリ金属イソアスコルベートおよびアルカリ土類金属イソアスコルベートから選択されることを特徴とする請求項3に記載の薬剤。
5. 前記アスコルビン酸またはイソアスコルビン酸のエステルとして、6-O-パルミトイル-アスコルベートが使用されることを特徴とする請求項3に記載の薬剤。
6. 前記アスコルビン酸または前記イソアスコルビン酸は、アルカリ金属アスコルベート、アルカリ土類金属アスコルベート、アルカリ金属イソアスコルベートおよびアルカリ土類金属イソアスコルベートと酸とを起源として調製されることを特徴とする請求項3に記載の薬剤。
7. 前記チオールは、システインまたはその塩、N-アセチルシステイン、システアミンまたはその塩、メルカプトアセトアルデヒド、ペニシルアミン、グルタチオン、ホモシステインまたはその塩、およびカルシウムチオールグリコレートから選択されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の薬剤。
8. 前記亜硫酸塩はアルカリ亜硫酸塩およびアルカリ土類亜硫酸塩から選択されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の薬剤。

9. 前記リダクトンは1～50重量%量含まれることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の薬剤。
10. 前記チオールは0.1～10重量%量含まれることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の薬剤。
11. 前記亜硫酸塩は0.001～5重量%量含まれることを特徴とする請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の薬剤。
12. 溶液、エマルジョン、泡、クリーム、ゲル、粉末、顆粒として、または発泡剤として存在することを特徴とする請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の薬剤。
13. pH値が1.8～6であることを特徴とする請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の薬剤。
14. 酸化染料および／または直接染料の組み合わせで染色した繊維の還元脱色のための方法であって、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の調合物を5～60分間、20～50℃で繊維に作用させることを特徴とする方法。
15. 繊維、特に髪の毛の染色および脱色のための多成分キットであって、繊維、特に髪を酸化染色または非酸化染色するための成分（I）としての薬剤と、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の色を還元脱色するための成分（II）としての薬剤とを含むことを特徴とする多成分キット。
16. 前記成分（I）は、酸化剤を添加した場合に酸化染料を形成する染料前駆体を基本とする染色キャリア物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の多成分キット。
17. 前記成分（I）はさらに少なくとも1種類の直接染料を含むことを特徴とする請求項16に記載の多成分キット。
18. 前記成分（I）は直接染料を基本とする非酸化染料であることを特徴とする請求項15に記載の多成分キット。
19. 水／n-プロパノール溶液の形態で存在することを特徴とする請求項12に記載の薬剤。

**【発明の詳細な説明】****繊維を染色および脱色するための薬剤**

本発明は、繊維、特に人毛の染色とその後の脱色のための多成分キットに関し、さらに詳しくは、繊維の染色用薬剤とその色の還元脱色用薬剤とを含む多成分キットに関する。

酸化染料は比較的多量のグレー部分を覆うのに好適である。ここで、グレー部分が50%までである場合に使用される酸化染料は、一般に酸化色調剤と呼ばれ、一方、グレー部分が100%まで、または「ヘラー染色（髪を明るい色調に色付けすること）」の場合に使用される酸化染料は一般に酸化着色剤と呼ばれる。

直接染料、特にニトロ染料は、非酸化染料（いわゆる色調剤）において広く使用されている。それらはわずかな量で髪に浸透して、少なくとも髪の表面を直接染色できる。このような色調剤は髪に優しく、しかも、一般に複数回の洗髪に耐え得る。

同様に、直接染料、特にニトロ染料は、所定の色合いを得るため、あるいは染色を強めるために酸化染毛剤にしばしば添加される。

一般に、酸化的な髪の染色ポリマーは、水、シャンプー、または光などの外敵影響で色褪せしにくいことが知られている。染色技術によっては、一般に次の調髪まで髪に残るように確りと染色できる。脱色を望む場合には、ホルムアルデヒド-スルホキシレート、過酸化水素、または過酸化水素付加化合物などの比較的腐食性の化学薬品を使用しなければならない。顕著な脱色も確かに可能であるが、身体に悪く、髪を傷つけることになる。

一般に、非酸化の色調の部分的な脱色は複数回の洗髪によっても可能であるが、この方法では、望まれる完全なる即座の脱色は不可能である。

好ましい髪色は短時間で得られるが、酸化染色の場合にも非酸化染色の場合にも温和で優しい条件における髪色の脱色には従来からの未解決の課題がある。

本発明に従って上記の課題は、例えばアスコルビン酸などの好適なリダクトン (Reduktions, reductone)、および／またはチオール類、および／または亜硫酸塩の組み合わせの添加によって解決される。

髪用保護剤または染毛剤へのアスコルビン酸の添加は公知である。例えば、E P-P S 0 4 0 1 4 5 4 号には、酸化処理後の人毛に残留した過酸化水素の残部をアスコルビン酸の水性溶液で除去する方法が記載されている。この方法の場合、アスコルビン酸を含む発泡錠剤 (Brausetabletten) が好ましく、この発泡錠剤は使用直前に水に溶解されて髪洗浄剤に添加される。

さらに、D E-O S 1 4 4 4 2 1 6 号では、アスコルビン酸が液体の染毛剤に添加されていて、他の不安定な液体薬品が長持ちするようにされている。D E-O S 3 6 4 2 0 9 7 号の酸化染毛剤も安定剤としてアスコルビン酸を含んでいる。さらに、繊維、例えば人毛の酸化染色の還元脱色のためにも、アスコルビン酸が好都合に使用され得ることは意外である。

本発明の対象は、繊維、特に髪の染色とその後の脱色のための多成分キットであって、繊維、特に人の髪を酸化若しくは非酸化染色するための成分 (I) としての薬剤と、リダクトンおよび／またはチオール類および／または亜硫酸塩を含む還元脱色を行うための成分 (II) としての薬剤とを含む多成分キットである。

一般に、本発明の多成分キットに含まれる酸化染色を行うための薬剤 (成分 (

I) ) は、2 成分、すなわち染色キャリア物質 (Farbtraegermasse) (この染色キャリア物質は、顕色成分 (Entwicklersubstanz) およびカップリング成分 (kuppler substanz) と呼ばれる染料前駆体 (Farbstoffvorstufen) と、必要に応じて添加される非酸化染料とを含むものである) と、酸化剤 (この酸化剤は、使用直前に酸化染料を形成するために加えられるものである) とからなる 2 成分の混合物から構成されている。一方、一般に、本発明の多成分キットに含まれる非酸化染色を行うための薬剤 (成分 (I) ) は、単一成分調合の形態で存在する。

本発明の多成分キットは、酸化染色の場合、染色キャリア物質中に顕色物質として酸化染料の形成に好適な少なくとも 1 種類の染料前駆体を含んでいる。このような物質としては、好ましくは、1, 4-ジアミノベンゼン (p-フェニレンジアミン)、1, 4-ジアミノ-2-メチルベンゼン (p-トルイレンジアミン)、1, 4-ジアミノ-2, 6-ジメチルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 3-ジメチルベンゼン、2-クロロ-1, 4-ジアミ

ノベンゼン、4-フェニルアミノアニリン、4-ジメチルアミノアニリン、4-ジエチルアミノアニリン、4-〔ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-アニリン、4-〔(2-メトキシエチル)アミノ〕-アニリン、4-〔(3-ヒドロキシプロピル)アミノ〕-アニリン、1, 4-ジアミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-(1-メチルエチル)-ベンゼン、1, 3-ビス〔(4-アミノフェニル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-プロパノール、1, 8-ビス(2, 5-ジアミノフェノキシ)-3, 6-ジオキサオクタン(dioxaoctan)、4-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-メチルアミノフェノール、4-アミノ-2-(アミノメチル)-フェノール、4-アミノ-2-〔(2-ヒドロキシエチル)-アミノ〕メチルフェノール、4-アミノ-2-(メトキシメチル)-フェノール、4-アミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-フェノール、5-アミノ-サリチル酸、2, 5-ジアミノピリジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2, 5, 6-トリアミノ-4-(1H)-ピリミドン、4, 5-ジアミノ-1-(2-ヒドロキシエチル)-1H-ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(1

-メチルエチル)-1H-ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-〔(4-メチルフェニル)メチル〕-1H-ピラゾール、1-〔(4-クロロフェニル)メチル〕-4, 5-ジアミノ-1H-ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-メチル-1H-ピラゾール、並びに2-アミノフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、および/または上記物質の塩が挙げられる。

さらに、この染色キャリア物質は、酸化染色である場合に酸化染料を形成するのに好適な少なくとも1種類のカップリング成分を含んでいる。上記のカップリング成分としては、芳香族のm-ジアミン類、m-アミノフェノール類、ポリフェノール類、またはナフトール類が挙げられる。さらに好ましくは、N-(3-ジメチルアミノフェニル)-尿素、2, 6-ジアミノピリジン、2-アミノ-4-〔(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-アニソール、2, 4-ジアミノ-1フルオロ-5-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-メトキシ-5-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-エトキシ-5-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(2-ヒドロキシエトキシ)-5-メチルベンゼン、2, 4-ジ〔(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-

1, 5-ジメトキシベンゼン、2, 3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、3-アミノ-6-メトキシ-2-(メチルアミノ)-ピリジン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジメトキシピリジン、3, 5-ジアミノ-2, 6-ジメトキシピリジン、1, 3-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン、1-(2-アミノエトキシ)-2, 4-ジアミノベンゼン、2-アミノ-1-(2-ヒドロキシエトキシ)-4-メチルアミノベンゼン、2, 4-ジアミノフェノキシ酢酸、3-[ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-アニリン、4-アミノ-2-ジ[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-1-エトキシベンゼン、5-メチル-2-(1-メチルエチル)-フェノール、3-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-アニリン、3-[(2-アミノエチル)アミノ]-アニリン、1, 3-ジ[(2, 4-ジアミノフェノキシ)-プロパン、ジ(2, 4-ジアミノフェノキシ)-メタン、1, 3-ジアミノ-2, 4-ジメトキシベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキ

シエチル)アミノトルオール、4-ヒドロキシインドール、3-ジメチルアミノフェノール、3-ジエチルアミノフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、5-アミノ-4-フルオロ-2-メチルフェノール、5-アミノ-4-メトキシ-2-メチルフェノール、5-アミノ-4-エトキシ-2-メチルフェノール、3-アミノ-2, 4-ジクロロフェノール、5-アミノ-2, 4-ジクロロフェノール、3-アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール、3-アミノフェノール、2-[(3-ヒドロキシフェニル)アミノ]-アセトアミド、5-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチルフェノール、3-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-フェノール、3-[(2-メトキシエチル)-アミノ]-フェノール、5-アミノ-2-エチルフェノール、2-(4-アミノ-2-ヒドロキシフェノキシ)-エタノール、5-[(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]-2-メチルフェノール、3-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-2-メチルフェノール、3-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチルフェノール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、5-アミノ-4-クロロ-2-メチルフェノール、1-ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2-メチル-1-ナフトー

ルアセテート、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1-クロロ-2, 4-ジヒドロキシベンゼン、2-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 2-ジクロロ-3, 5-ジヒドロキシ-4-メチルベンゼン、1, 5-ジクロロ-2, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、3, 4-メチレンジオキシフェノール、3, 4-メチレンジオキシアニリン、5-〔(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-1, 3-ベンゾジオクソール (benzodioxol)、6-ブromo-1-ヒドロキシ-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジヒドロ-6-ヒドロキシ-1, 4 (2H)-ベンゾキサジン (benzoxazin)、6-アミノ-3, 4-ジヒドロ-1, 4 (2H)-ベンゾキサジン、3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン、5, 6-ジヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドリン、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、2, 3-イン

ドリンジオン、および／または上記物質の塩が挙げられる。

上記の顕色成分およびカップリング成分は、染色キャリア物質中にそれぞれ0.01～10重量%量、好ましくは0.1～5重量%量含まれる。

さらに、上記の酸化染料を含む染色キャリア物質は、必要に応じてさらなる非酸化染料（以後、「直接染料」と呼ぶ）を含んでもよい。このような直接染料としては、例えば、1, 4-ビス〔(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-2-ニトロベンゼン、1-〔(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-2-ニトロ-4-〔ジ(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-ベンゼン (HCブルーNo. 2)、1-アミノ-3-メチル-4-〔(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-6-ニトロベンゼン (HCバイオレットNo. 1)、4-〔エチル-(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-1-〔(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HCブルーNo. 12)、4-〔ジ(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-1-〔(2-メトキシエチル) アミノ〕-2-ニトロベンゼン (HCブルーNo. 11)、1-〔(2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミノ〕-4-〔メチル-(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-2-ニトロベンゼン (HCブルーNo. 10)、1-〔(2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミノ〕-4-〔エチル-(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-2-ニトロ

ベンゼンヒドロクロリド (HCブルーNo. 9)、1-(3-ヒドロキシプロピルアミノ)-4-[ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCバイオレットNo. 2)、1-メチルアミノ-4-[メチル-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCブルーNo. 6)、2-((4-アミノ-2-ニトロフェニル)アミノ)-5-ジメチルアミノ安息香酸 (HCブルーNo. 13)、1-アミノ-4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレッドNo. 7)、2-アミノ-4, 6-ジニトロフェノール、4-アミノ-2-ニトロジフェニルアミン (HCレッドNo. 1)、1-アミノ-4-[ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HCレッドNo. 13)、1-アミノ-5-クロロ-4-[(2-ヒドロキシ

エチル)アミノ]-2-ニトロベンゼン、4-アミノ-1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレッドNo. 3)、4-アミノ-3-ニトロフェノール、4-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-3-ニトロフェノール、1-[(2-アミノエチル)アミノ]-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ニトロベンゼン (HCオレンジNo. 2)、4-(-[2, 3-ジヒドロキシプロポキシ]-1-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCオレンジNo. 3)、1-アミノ-5-クロロ-4-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレッドNo. 10)、5-クロロ-1, 4-[ジ(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレッドNo. 11)、2-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-4, 6-ジニトロフェノール、4-エチルアミノ-3-ニトロ安息香酸、2-[(4-アミノ-2-ニトロフェニル)アミノ]-安息香酸、2-クロロ-6-エチルアミノ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、4-[(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]-3-ニトロフェノール、2, 5-ジアミノ-6-ニトロピリジン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ニトロキノキサジン、7-アミノ-3, 4-ジヒドロ-6-ニトロ-2H-1, 4-ベンゾキサジン (benzoxazin) (HCレッドNo. 14)、1-アミノ-2-[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-5-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 5)、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-[(2-ヒドロキシエチル)ア

ミノ}-5-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 4)、1-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 2)、2-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-1-メトキシ-5-ニトロベンゼン、2-アミノ-3-ニトロフェノール、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルアミノ-4-ニトロベンゼン、2, 3-(ジヒドロキシプロポキシ)-3-メチルアミノ-4-ニトロベンゼン、2-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-5-ニトロフェノール (HCイエローNo. 11)、3-[(2-アミノエチル) アミノ]-1-メトキシ-4-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HCイエローNo. 9)、1-[(2-ウレイドエチル) アミノ]-4-ニトロベンゼン、4-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミノ]-3-ニトロ-1-

トリフルオロメチルベンゼン (HCイエローNo. 6)、1-クロロ-2, 4-ビス[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-5-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 10)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロ-1-メチルベンゼン、1-クロロ-4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 12)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロ-1-トリフルオロメチルベンゼン (HCイエローNo. 13)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロベンゾニトリル (HCイエローNo. 14)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロベンザミド (HCイエローNo. 15)、1, 4-ジ[(2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミノ]-9, 10-アントラキノン、1-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-4-メチルアミノ-9, 10-アントラキノン (CI 61505; ディスパースブルーNo. 3)、2-[(2-アミノエチル) アミノ]-9, 10-アントラキノン (HCオレンジNo. 5)、1-ヒドロキシ-4-[(4-メチル-2-スルホフェニル) アミノ]-9, 10-アントラキノン、1-[(3-アミノプロピル) アミノ]-4-メチルアミノ-9, 10-アントラキノン (HCブルーNo. 8)、1-[(3-アミノプロピル) アミノ]-9, 10-アントラキノン (HCレッドNo. 8)、1, 4-ジアミノ-2-メトキシ-9, 10-アントラキノン (CI 62015; ディスパースレッドNo. 11、ソルベントバイオレットNo. 26)、1, 4-ジヒドロ

キシ-5, 8-ビス〔(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-9, 10-アントラキノ  
ン (C I 6 2 5 0 0 ; ディスパーズブルー No. 7、ソルベントブルー No. 6  
9)、9-(ジメチルアミノ)-ベンゾ〔a〕フェノキサジン-7-イウム-クロリ  
ド (C I 5 1 1 7 5 ; ベーシックブルー No. 6)、ジ〔4-(ジエチルアミノ)  
〕フェニル〕〔4-(エチルアミノ) ナフチル〕カルベニウムクロリド (C I 4  
2 5 9 5 ; ベーシックブルー No. 7)、3, 7-ジ(ジメチルアミノ) フェノ  
チアジン-5-イウム-クロリド (C I 5 2 0 1 5 ; ベーシックブルー No. 9)  
、ジ〔4-(ジメチルアミノ) フェニル〕〔4-(フェニルアミノ) ナフチル〕カル  
ベニウムクロリド (C I 4 4 0 4 5 ; ベーシックブルー No. 26)、2-〔  
(4-(エチル(2-ヒドロキシエチル) アミノ) フェニル) アゾ〕-6-メトキ  
シ

-3-メチルベンゾチアゾリウムメチルスルフェート (C I 1 1 1 5 4 ; ベーシッ  
クブルー No. 41)、8-アミノ-2-ブロモ-5-ヒドロキシ-4-イミノ-6-〔  
(3-(トリメチルアンモノ) フェニル) アミノ〕-1(4H)-ナフタレンオン  
クロリド (C I 5 6 0 5 9 ; ベーシックブルー No. 99)、ビス〔4-(ジメ  
チルアミノ) フェニル〕〔4-(メチルアミノ) フェニル〕カルベニウムクロリ  
ド (C I 4 2 5 3 5 ; ベーシックバイオレット No. 1)、トリス〔4-(ジメ  
チルアミノ) フェニル〕カルベニウムクロリド (C I 4 2 5 5 5 ; ベーシックバ  
イオレット No. 3)、2-〔3, 6-(ジエチルアミノ) ジベンゾピラニウム-  
9-イル〕-安息香酸クロリド (C I 4 5 1 7 0 ; ベーシックバイオレット No.  
10)、ジ(4-アミノフェニル) (4-アミノ-3-メチルフェニル) カルベニウ  
ムクロリド (C I 4 2 5 1 0 ; ベーシックバイオレット No. 14)、1, 3-  
ビス〔(2, 4-ジアミノ-5-メチルフェニル) アゾ〕-3-メチルベンゼン (C  
I 2 1 0 1 0 ; ベーシックブラウン No. 4)、1-〔(4-アミノフェニル) ア  
ゾ〕-7-(トリメチルアンモノ)-2-ナフトールクロリド (C I 1 2 2 5 0 ; ベ  
ーシックブラウン No. 16)、1-〔(4-アミノ-2-ニトロフェニル) アゾ〕  
-7-(トリメチルアンモノ)-2-ナフトールクロリド (ベーシックブラウン No.  
17)、1-〔(4-アミノ-3-ニトロフェニル) アゾ〕-7-(トリメチルアン

モノ)-2-ナフトールクロリド (C I 1 2 2 5 1 ; ベーシックブラウン No. 1 7)、3, 7-ジアミノ-2, 8-ジメチル-5-フェニルフェナジニウムクロリド (C I 5 0 2 4 0 ; ベーシックレッド No. 2)、1, 4-ジメチル-5-〔(4-(ジメチルアミノ)フェニル)アゾ〕-1, 2, 4-トリアゾリウムクロリド (C I 1 1 0 5 5 ; ベーシックレッド No. 2 2)、2-ヒドロキシ-1-〔(2-メトキシフェニル)アゾ〕-7-(トリメチルアンモノ)-ナフタレンクロリド (C I 1 2 2 4 5 ; ベーシックレッド No. 7 6)、2-〔2-(2, 4-ジメトキシフェニル)アミノ)エテニル〕-1, 3, 3-トリメチル-3 H-インドール-1-イウムクロリド (C I 4 8 0 5 5 ; ベーシックイエロー No. 1 1)、3-メチル-1-フェニル-4-〔(3-トリメチルアンモノ)フェニル)アゾ〕-ピラゾール-5-オンクロリド (C I 1 2 7 1 9 ; ベーシックイエロー No. 5 7)

、ビス〔4-(ジエチルアミノ)フェニル〕フェニルカルベニウムハイドロゲン  
スルフェート (1 : 1) (C I 4 2 0 4 0 ; ベーシックグリーン No. 1)、1  
-〔ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-3-メチル-4-〔(4-ニトロフェニル)  
アゾ〕-ベンゼン (C I 1 1 2 1 0 ; ディスパーズレッド No. 1 7)、4-〔  
(4-アミノフェニル)アゾ〕-1-〔ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-3-  
メチルベンゼン (H C イエロー No. 7)、2, 6-ジアミノ-3-〔(ピリジン-  
3-イル)アゾ〕-ピリジン、6-ヒドロキシ-5-〔(4-スルホフェニル)アゾ〕  
-2-ナフタレンスルホン酸ジナトリウム塩 (C I 1 5 9 8 5 ; フードイエロー No. 3 ; F D & C イエロー No. 6)、2, 4-ジニトロ-1-ナフトール-7-ス  
ルホン酸ジナトリウム塩 (C I 1 0 3 1 6 ; アシッドイエロー No. 1 ; フード  
イエロー No. 1)、2-(インダン-1, 3-ジオン-2-イル)キノリン-x, x  
-スルホン酸 (モノスルホン酸とジスルホン酸との混合物) (C I 4 7 0 0 5 ;  
D & C イエロー No. 1 0 ; フードイエロー No. 1 3 ; アシッドイエロー No.  
. 3)、5-ヒドロキシ-1-(4-スルホフェニル)-4-〔(4-スルホフェニル)  
アゾ〕ピラゾール-3-カルボン酸トリナトリウム塩 (C I 1 9 1 4 0 ; フード  
イエロー No. 4 ; アシッドイエロー No. 2 3)、9-(2-カルボキシフェニ  
ル)-6-ヒドロキシ-3 Hキサンテン-3-オン (C I 4 5 3 5 0 ; アシッドイエ

ローNo. 73 ; D&CイエローNo. 8)、5-[(2, 4-ジニトロフェニル)アミノ]-2-フェニルアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(CI10385 ; アシッドオレンジNo. 3)、4-[(2, 4-ジヒドロキシフェニル)アゾ]-ベンゼンスルホン酸モノナトリウム塩(CI14270 ; アシッドオレンジNo. 6)、4-[(2-ヒドロキシナフト-1-イル)アゾ]-ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(CI15510 ; アシッドオレンジNo. 7)、4-[(2, 4-ジヒドロキシ-3-[(2, 4-ジメチルフェニル)アゾ]-フェニル)アゾ]-ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(CI20170 ; アシッドオレンジNo. 24)、4-ヒドロキシ-3-[(4-スルホナフト-1-イル)アゾ]-1-ナフタレンスルホン酸ジナトリウム塩(CI14720 ; アシッドレッドNo. 14)、6-ヒドロキシ-5-[(4-スルホナフト-1-イル)アゾ]-2, 4-ナフ

タレン-ジスルホン酸トリナトリウム塩(CI16255 ; ポンソウ4R ; アシッドレッドNo. 18)、3-ヒドロキシ-4-[(4-スルホナフト-1-イル)アゾ]-2, 7-ナフタレンジスルホン酸トリナトリウム塩(CI16185 ; アシッドレッドNo. 27)、8-アミノ-1-ヒドロキシ-2-(フェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム塩(CI17200 ; アシッドレッドNo. 33)、5-(アセチルアミノ)-4-ヒドロキシ-3-[(2-メチルフェニル)アゾ]-2, 7-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム塩(CI18065 ; アシッドレッドNo. 35)、2-(3-ヒドロキシ-2, 4, 5, 7-テトラヨードジベンゾピラン-6-オン-9-イル)-安息香酸ジナトリウム塩(CI45430 ; アシッドレッドNo. 51)、N-[6-(ジエチルアミノ)-9-(2, 4-ジスルホフェニル)-3H-キサンテン-3-イリデン]-N-エチルエタンアンモニウムヒドロキシド分子内塩ナトリウム塩(CI45100 ; アシッドレッドNo. 52)、8-[(4-(フェニルアゾ)フェニル)アゾ]-7-ナフトール-1, 3-ジスルホン酸ジナトリウム塩(CI27290 ; アシッドレッドNo. 73)、2', 4', 5', 7'-テトラブromo-3', 6'-ジヒドロキシスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-[9H]キサンテン]-3-オン-ジナトリウム塩(CI45380 ; アシッドレッドNo. 87)、2', 4', 5', 7

’-テトラブロモ-4, 5, 6, 7-テトラクロロ-3’, 6’-ジヒドロキシスピロ〔イソベンゾフラン-1 (3H), 9’〔9H〕キサンテン〕-3-オン-ジナトリウム塩 (C145410; アシッドレッドNo. 92)、3’, 6’-ジヒドロキシ-4’, 5’-ジヨードスピロ-〔イソベンゾフラン-1 (3H), 9’〔9H〕-キサンテン〕-3-オン-ジナトリウム塩 (C145425; アシッドレッドNo. 95)、(2-スルホフェニル) ジ〔4-(エチル(4-スルホフェニル)メチル)アミノ〕-フェニル〕-カルベニウムジナトリウム酸、ベタイン (C142090; アシッドブルーNo. 9; FD&CブルーNo. 1)、1, 4-ビス〔(2-スルホ-4-メチルフェニル)アミノ〕-9, 10-アントラキノンジナトリウム塩 (C161570; アシッドグリーンNo. 25)、ビス〔4-(ジメチルアミノ)フェニル〕-(3, 7-ジスルホ-2-ヒドロキシナフト-1

-イル)カルベニウム分子内塩モノナトリウム塩 (C144090; フードグリーンNo. 4; アシッドグリーンNo. 50)、ビス〔4-(ジエチルアミノ)フェニル〕(2, 4-ジスルホフェニル)-カルベニウム分子内塩ナトリウム塩 (2:1) (C142045; フードブルーNo. 3; アシッドブルーNo. 1)、ビス〔4-(ジエチルアミノ)フェニル〕(5-ヒドロキシ-2, 4-ジスルホフェニル)カルベニウム分子内塩カルシウム塩 (2:1) (C142051; アシッドブルーNo. 3)、1-アミノ-4-(シクロヘキシルアミノ)-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム塩 (C162045; アシッドブルーNo. 62)、2-(1, 3-ジヒドロ-3-オクソ-5-スルホ-2H-インドール-2-イリデン)-2, 3-ジヒドロ-3-オクソ-1H-インドール-5-スルホン酸ジナトリウム塩 (C173015; アシッドブルーNo. 74)、9-(2-カルボキシフェニル)-3-〔(2-メチルフェニル)アミノ〕-6-(2-メチル-4-スルホフェニル)アミノ〕キサンチリウム分子内塩モノナトリウム塩 (C145190; アシッドバイオレットNo. 9)、1-ヒドロキシ-4-〔(4-メチル-2-スルホフェニル)アミノ〕-9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム塩 (C160730; D&CバイオレットNo. 2; アシッドバイオレットNo. 43)、ビス〔3-ニトロ-4-〔(4-フェニルアミノ)-3-スルホフェニルアミノ〕-フェニル〕-

スルホン (C I 1 0 4 1 0 ; アシッドブラウン No. 13)、5-アミノ-4-ヒドロキシ-6-〔(4-ニトロフェニル)アゾ〕-3-(フェニルアゾ)-2,7-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム塩 (C I 2 0 4 7 0 ; アシッドブラック No. 1)、3-ヒドロキシ-4-〔(2-ヒドロキシナフト-1-イル)アゾ〕-7-ニトロ-1-ナフタレンスルホン酸クロム錯体 (3:2) (C I 1 5 7 1 1 ; アシッドブラック No. 52)、3-〔(2,4-ジメチル-5-スルホフェニル)アゾ〕-4-ヒドロキシ-1-ナフタレンスルホン酸ジナトリウム塩 (C I 1 4 7 0 0 ; フードレッド No. 1 ; ポンソウ SX ; FD&C レッド No. 4)、4-(アセチルアミノ)-5-ヒドロキシ-6-〔(7-スルホ-4-〔(4-スルホフェニル)アゾ〕ナフト-1-イル)アゾ〕-1,7-ナフタレンジスルホン酸テトラナトリウム塩 (C I 2 8 4 4 0 ; フードブラック No. 1)、および3-

ヒドロキシ-4-(3-メチル-5-オクソ-1-フェニル-4,5-ジヒドロ-1H-ピラゾール-4-イルアゾ)-ナフタレン-1-スルホン酸ナトリウム塩クロム錯体 (アシッドレッド No. 195)、特に、2,6-ジアミノ-3-(ピリジン-3-イル)アゾ-ピリジン、8-アミノ-2-ブロム-5-ヒドロキシ-4-イミノ-6-〔(3-(トリメチルアンモノ)フェニル)アミノ〕-1(4H)-ナフタレンオンクロリド (C I 5 6 0 5 9 ; ベーシックブルー No. 99)、またはニトロ染料、例えば1,4-ビス〔(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ニトロベンゼン、1-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-2-ニトロ-4〔ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-ベンゼン (HC ブルー No. 2)、1-アミノ-3-メチル-4-〔(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-6-ニトロベンゼン (HC バイオレット No. 1)、4-〔エチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-1-〔(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HC ブルー No. 12)、4-〔ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-1-〔(2-メトキシエチル)アミノ〕-2-ニトロベンゼン (HC ブルー No. 11)、1-〔(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミノ〕-4-〔メチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ニトロベンゼン (HC ブルー No. 10)、1-〔(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミノ〕-4-〔エチル-(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ニトロベンゼンヒドロク

ロリド (HCブルーNo. 9)、1-(3-ヒドロキシプロピルアミノ)-4-[ジ  
 (2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCバイオレットNo  
 . 2)、1-メチルアミノ-4-[メチル-(2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミ  
 ノ]-2-ニトロベンゼン (HCブルーNo. 6)、2-((4-アミノ-2-ニトロ  
 フェニル) アミノ)-5-ジメチルアミノ安息香酸 (HCブルーNo. 13)、1  
 -アミノ-4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレッ  
 ドNo. 7)、2-アミノ-4, 6-ジニトロフェノール、4-アミノ-2-ニトロジ  
 フェニルアミン (HCレッドNo. 1)、1-アミノ-4-[ジ(2-ヒドロキシエ  
 チル) アミノ]-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HCレッドNo. 13)、  
 1-アミノ-5-クロロ-4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼ  
 ン、4-アミノ-1-[(2-

ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロベンゼン (HCレッドNo. 3)、4-  
 アミノ-3-ニトロフェノール、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニト  
 ロフェノール、1-[(2-アミノエチル) アミノ]-4-(2-ヒドロキシエトキ  
 シ)-2-ニトロベンゼン (HCオレンジNo. 2)、4-(2, 3-ジヒドロキシ  
 プロポキシ)-1-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (H  
 CオレンジNo. 3)、1-アミノ-5-クロロ-4-[(2, 3-ジヒドロキシプロ  
 ピル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレッドNo. 10)、5-クロロ-1,  
 4-[ジ(2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレ  
 ッドNo. 11)、2-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-4, 6-ジニトロフ  
 エノール、4-エチルアミノ-3-ニトロ安息香酸、2-[(4-アミノ-2-ニトロ  
 フェニル) アミノ]-安息香酸、2-クロロ-6-エチルアミノ-4-ニトロフェノー  
 ル、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、4-[(3-ヒドロキシプロピ  
 ル) アミノ]-3-ニトロフェノール、2, 5-ジアミノ-6-ニトロピリジン、1  
 , 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ニトロキノクザリン、7-アミノ-3, 4-ジヒド  
 ロ-6-ニトロ-2H-1, 4-ベンゾクサジン (HCレッドNo. 14)、1-アミ  
 ノ-2-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-5-ニトロベンゼン (HCイエロー  
 No. 5)、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-[(2-ヒドロキシエチル) ア

ミノ}-5-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 4)、1-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 2)、2-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-1-メトキシ-5-ニトロベンゼン、2-アミノ-3-ニトロフェノール、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルアミノ-4-ニトロベンゼン、2, 3-(ジヒドロキシプロポキシ)-3-メチルアミノ-4-ニトロベンゼン、2-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-5-ニトロフェノール (HCイエローNo. 11)、3-[(2-アミノエチル) アミノ]-1-メトキシ-4-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HCイエローNo. 9)、1-[(2-ウレイドエチル) アミノ]-4-ニトロベンゼン、4-[(2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミノ]-3-ニトロ-1-トリフルオロメチルベンゼン (HCイエローNo. 6)、1-クロロ-2, 4-ビス-

[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-5-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 10)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロ-1-メチルベンゼン、1-クロロ-4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロベンゼン (HCイエローNo. 12)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロ-1-トリフルオロメチルベンゼン (HCイエローNo. 13)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロベンゾニトリル (HCイエローNo. 14)、4-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-3-ニトロベンザミド (HCイエローNo. 15) が挙げられる。特に、さらに好適な直接染料としては、例えば、4-アミノ-1-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼン (HCレッドNo. 3)、1-アミノ-4-[ジ(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HCレッドNo. 13)、8-アミノ-2-ブromo-5-ヒドロキシ-4-イミノ-6-[(3-(トリメチルアンモノ) フェニル)-アミノ]-1(4H)-ナフタレンオンクロリド (CI 56059; ベーシックブルーNo. 99)、4-[エチル-(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-1-[(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド (HCブルーNo. 12)、1-(2-ヒドロキシエチル)-アミノ-2-ニトロ-4-[ジ(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-ベンゼン、4-[エチル-(2-ヒドロキシエチル) アミノ]-1-

〔(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド、4-アミノ-3-ニトロフェノール、1-アミノ-4-〔ジ(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕-2-ニトロベンゼンヒドロクロリド、および/または2-アミノ 6-クロロ-4-ニトロフェノール、並びに2, 6-ジアミノ-3-(ピリジン-3-イル) アゾピリジンが挙げられる。

上記の直接染料は、上記の染色キャリア物質中に0.01～10重量%量、好ましくは0.1～5重量%量含まれる。

また、この多成分キットの場合、酸化剤は染色キャリア物質から分けてある。この多成分キットに含まれる過酸化水素、過酸化水素付加化合物または酸化作用

を有する酵素は、染料前駆体の混合物を定量的に酸化染料に変換するのに十分な量が配合される。この場合、酸化剤はそのまま使用できる形態、または好適な溶剤の添加によって使用できる乾燥物質の形態のいずれかの形態で存在し得る。

また、本発明の多成分キットに含まれる酸化剤としては、一般に、過酸化水素、または尿素、メラミンまたは臭素酸ナトリウムと過酸化水素との付加化合物が使用されるが、過酸化水素の使用が好ましい。一般に、過酸化水素または過酸化水素付加化合物は染料前駆体の酸化のために1～12重量%量が添加される。

しかしながら、髪を傷めない方法は、空気または酸素による染料前駆体の酵素酸化である。この方法には好適な温和条件という特長がある。このpH値は弱酸から弱塩基の領域にあり、使用する酵素プロテインは髪の構造に作用しない。しかしながら、過酸化物を使用する場合と比較して、酸化作用を有する酵素を使用した場合には、髪を「白色染色(ヘラー染色)」することは不可能である。

周囲の空気または酸素を使用して酸化染料を酵素によって酸化するために、一段または多段の酵素酸化機構が使用できる。一段の酵素機構の場合、染料混合物中の芳香族のフェノール類およびアミン類は、酸素供給によって過酸化物の添加なしに直接高分子量の染料に酸化され得る。この場合、フェノールオキシダーゼ、好ましくはラッカーゼが使用される。一方、多段の酵素酸化機構の場合、複数の酵素が染料調製のために必要とされる。

染料前駆体から酸化染料を調製するための多段の酵素酸化機構としては、酸素

-オキシドレダクターゼ (Oxidoreductase) / 基質の系とペルオキシダーゼとの組み合わせが使用される。酸素-オキシドレダクターゼ / 基質の系の例を次の挙げる。

グルコース-オキシダーゼ (EC 1.1.3.4) / D-グルコース

アルコール-オキシダーゼ (EC 1.1.3.13) / エタノール

ピルベート-オキシダーゼ (EC 1.2.3.3) / ピルベート (Pyruvat)

オキサレート-オキシダーゼ (EC 1.2.3.4) / オキサレート (Oxalat)

コレステリン-オキシダーゼ (EC 1.1.3.6) / コレステリン

ウリカーゼ (Uricase) (EC 1.7.3.3) / 尿酸

ラクテート-オキシダーゼ / 乳酸

キサンチン-オキシダーゼ (EC 1.1.3.22) / キサンチン

ここで、括弧内に挙げた酵素の分類は、「酵素の用語と分類に関する生化学国際連盟の分類 (1984)」に基づいている。

染色キャリア物質の調合形態並びにそのまま使用できる酸化染料の調合形態は、例えば、溶液、特に水性または水-アルコール性溶液であってもよい。しかしながら、好ましい調合形態はクリーム、ゲルまたはエマルジョンである。この調合物は、このような調合に一般的な添加剤と染料成分との混合物から成る。

本発明の多成分キットに含まれる非酸化染色を行うための薬剤 (成分 (1)) は、染料として上記の直接染料を含んでいる。ここで、この染料は約 0.01 ~ 10 重量%量、このましかく 0.1 ~ 5 重量%量含まれる。

非酸化染剤は、例えば、溶液、特に水性若しくは水-アルコール性溶液の形態で存在していてもよい。しかしながら、好適な調合形態はクリーム、ゲル、エーロゾル泡またはエマルジョンである。このような調合物は、そのような調合に一般的な添加剤と染料成分との混合物から構成される。

酸化若しくは非酸化染剤に一般的に使用されて、溶剤、クレーム、エマルジョン、ゲルまたはエーロゾル泡にする添加剤としては、例えば、水、低級脂肪アルコール、例えばエタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノール、または

グリコール、例えばグリセリンおよび1, 2-プロパンジオール、さらにアニオン性、カチオン性、両性または非イオン性界面活性剤からなる湿潤剤または乳化剤（例えば脂肪アルコールスルフェート、オキシエチル化脂肪アルコールスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベタイン、オキシエチル化脂肪アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミド、オキシエチル化脂肪アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミドおよびオキシエチル化脂肪酸エステルが挙げられる）、さらに増粘剤（例えば高級脂肪アルコール、澱粉、またはセルロース誘導体が挙げられる）、香料、髪用前処理剤、コンディショニング剤、髪用柔軟剤、保存剤、さらにワセリン、パラフィンオイル、脂肪酸、並びに他の保型剤（例えばカチオン性樹脂、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテンサン酸およびベタインが挙げられる）が挙げられる。選択された成分は、その目的のための通常量が使用される。例えば、湿潤剤および乳化剤は約0.5～30重量%量（染色キャリア物質に基づく）、増粘剤は約0.1～25重量%量（染色キャリア物質に基づく）、保型剤は約0.1～5.0重量%量（染色キャリア物質に基づく）が使用される。

そのまま使用できる酸化若しくは非酸化染剤のpH値は3～11、好ましくは5～9になっている。

そのまま使用できる酸化染剤のpH値は、好ましくはアルカリ性に調節された染色キャリア物質と、通常酸性に調節された酸化剤とを混合した場合に、染色キャリア物質のアルカリ量と酸化剤の酸量並びに混合比率によって決められるpH値に調整される。

染色するのに好ましいpH値に調整するために、アルカリ性にする薬剤、例えば、アルカノールアミン類、アルキルアミン類、アルカリヒドロキシド類若しくはアンモニウムヒドロキシド類、およびアルカリカーボネート類若しくはアンモニウムカーボネート類、（このなかではアンモニウムヒドロキシドが好ましい）、または酸、例えば、乳酸、酢酸、酒石酸、リン酸、塩酸、クエン酸、アスコルビン酸およびホウ酸などが使用され得る。

特に、酵素触媒酸化の場合、pH値を制御するためには、緩衝系の使用が好ましい。この場合、クエン酸塩緩衝剤、リン酸塩緩衝剤、またはホウ酸塩緩衝剤が添加され得る。好ましくは、ホウ酸塩緩衝剤（ホウ酸／NaOH）またはリン酸塩緩衝剤（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ／ $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ）が使用される。

酸化染色の場合、使用直前に、上記の酸化剤は、染料前駆体、必要に応じて添加される直接染料および一般的な補助剤を含む染色キャリア物質と混合されて、髪に塗布される。所望の染色度合いに応じて、摂氏20～50℃、好ましくは摂氏30～40℃において、5～60分間、好ましくは15～30分間この混合物を作用させる。次に、髪を水でゆすいで必要に応じてシャンプーで洗浄する。

ここで、この染色キャリア物質および酸化剤は5：1～1：3、好ましくは1：1～1：2の重量比率で互いに混合される。

非酸化染色の場合、染料は髪に塗布される。そして、所望の染色度合いに応じて、摂氏20～50℃、好ましくは摂氏30～40℃において、5～60分間、好ましくは15～30分間この混合物を作用させる。次に、髪を水でゆすいで必要に応じてシャンプーで洗浄する。

本発明の多成分キットのさらなる重要な成分は、酸化染料および／または直接染料で染色した繊維を脱色するための、リダクトン (Reduktonen) および／またはチオール類 (Thiolen) および／または亜硫酸塩 (Sulfiten) を含む成分 (II) となる薬剤である。

リダクトンとしては、例えば、アスコルビン酸またはイソアスコルビン酸あるいは上記の塩またはエステル（例えば、6-O-パルミトイルアスコルベート、ヒドロキシプロパンジール（トリオーゼリダクトン）、2, 3-ジヒドロキシ-2-シクロペンテン-1-オン（還元酸 (Reduktinsaeure)））、または上記化合物の混合物が挙げられる）が、好ましくは1～50重量%量、さらに好ましくは2～10重量%量添加される。ここで、アスコルビン酸またはイソアスコルビン酸の使用が好ましいが、特にアスコルビン酸が好ましい。アスコルビン酸塩またはイソアスコルビン酸塩を使用する場合、例えばアルカリ金属アスコルベート若しくはアルカリ土類金属アスコルベートあるいはアルカリ金属イソアスコルベート若し

くはアルカリ土類金属イソアスコルベートなどの塩を起源とする遊離酸を酸の添加によって調製してもよい。これによって、水への塩の溶解性はより向上し、特により高濃度である場合に有利になる。ここで、アスコルビン酸塩またはイソアスコルビン酸塩としては、例えば、アスコルビン酸またはイソアスコルビン酸のカルシウム塩、マグネシウム塩およびナトリウム塩が挙げられる。

チオール類としては、システインまたはその塩、N-アセチルシステイン、システアミンまたはその塩、メルカプトアセトアルデヒド、ペニシルアミン、グルタチオン、ホモシステインまたはその塩、および／またはカルシウムチオグリコレートが挙げられるが、システインおよびその塩が特に好ましい。

さらに、この脱色剤には、亜硫酸塩、例えばアルカリ亜硫酸塩またはアルカリ土類亜硫酸塩、特に亜硫酸塩ナトリウムが添加されていて、髪に残留した染料前駆体が再酸化するのを防止していてもよい。

チオール類の添加量は0.1～10重量％量、好ましくは2～5重量％量であり、亜硫酸塩の添加量は0.001～5重量％量、好ましくは0.01～0.5重量％量である。

好ましい実施例においては、脱色剤は、少なくとも1種類のリダクトン（好ましくはアスコルビン酸である）、少なくとも1種類のチオール類（好ましくはシステインおよび／またはシステイン-ヒドロクロリドである）、および少なくとも1種類の亜硫酸塩（好ましくは亜硫酸ナトリウムである）の組み合わせを含んでいる。

しかしながら、チオール類および／または亜硫酸塩、あるいはチオール類または亜硫酸塩と組み合わせた還元体を含む脱色用薬剤の使用も可能である。

酸化染料および／または直接染料の組み合わせで染色した繊維の還元脱色のための薬剤（以後、「脱色剤」と呼ぶ）は、水性若しくは水-アルコール性溶液、例えば、水／n-プロパノール溶液として、あるいはゲル、クリーム、エマルジョンまたは泡として存在する。ここで、この脱色剤は単一成分調合剤の形態にも、複数成分調合剤の形態にも製造できる。この脱色剤は、粉末形態の他に、散粉（碎粉、粉塵）を防ぐように、錠剤（特に発泡錠剤）または顆粒の形態にも製造

できる。この脱色剤は、使用前に、必要に応じて1種類また複数種類の下記の補助剤を添加して、冷水または温水を使用して調製される。しかしながら、この補助剤は（それが固体である場合）、脱色粉末または脱色顆粒あるいは発泡錠剤中に予め含まれたものであってもよい。さらに、油またはワックスで粉末を濡らすことによって、散粉を少なくすることができる。

この脱色剤は、更なる補助剤として例えば次のものを添加することができる。溶剤（例えば、水；エタノール、*n*-プロパノールおよびイソプロパノールなどの低級脂肪アルコール；グリコールエーテルまたはグリコール、例えば、グリセリンおよび特に1, 2-プロパンジオールが挙げられる）、湿潤剤または乳化剤（例えば脂肪アルコールスルフェート、オキシエチル化脂肪アルコールスルフェートアルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルベタイン、オキシエチル化脂肪アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミド、オキシエチル化脂肪

アルコール、オキシエチル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノールアミド、オキシエチル化脂肪酸エステルなどのアニオン性、カチオン性、両性若しくは非イオン性界面活性剤が挙げられる）、増粘剤（例えば、高級脂肪アルコール、澱粉またはセルロース誘導体が挙げられる）、香料、髪用前処理剤、コンディショニング剤、髪用柔軟剤、保存剤、ワセリン、パラフィンオイルおよび脂肪酸、並びに他の保型剤（例えば、カチオン性樹脂、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸およびベタインが挙げられる）。

脱色剤のpH値は約1.8～6、好ましくは2.5～4である。必要に応じて、更なる酸（例えば、乳酸、酒石酸、クエン酸、りんご酸、リン酸、酢酸、グリコール酸、サリチル酸、グルタチオンまたはグルコン酸ラクトンなどの $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸が挙げられる）、またはアルカリ性にする薬剤（例えば、アカノールアミン、アルキルアミン、アルカリヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシド、アルカリカーボネート、アンモニウムカーボネートまたはアルカリホスフェートが挙げられる）が添加されて、所望のpH値に調整される。

脱色剤の作用時間は、脱色度合いおよび温度（摂氏約20～50℃）によって

5～60分間、好ましくは15～30分間である。この脱色工程は熱供給によって促進され得る。脱色剤の作用時間が経過した後に、髪を水でゆすいで、必要に応じてシャンプーで洗浄する。そして洗浄剤、好ましくは酸性洗浄剤で処理した後に乾かす。

本発明による成分(II)の脱色剤の使用は、本来、本発明の多成分キットの成分(I)によって得た髪色の脱色に限定されない。本発明の成分(I)の染料を使用しないで全く他の方法で染色した髪色の脱色にも、成分(II)の脱色調合剤は使用できる。さらに、本発明による成分(II)の脱色調合物は、酸化染料および/または直接染料で染色されている限りは、ケラチン繊維、特に人毛の脱色に限定されず、他の天然若しくは合成繊維、例えば、木綿、羊毛、絹、ビスコース、ナイロン、セルロースアセテートの脱色のために添加されてもよい。

したがって、本願の対象は、酸化染料および/または直接染料で染色した繊維、特に髪を還元脱色するための、リダクトン(例えば、アスコルビン酸若しくはイソアスコルビン酸あるいはその塩若しくはエステル、例えば、6-O-パルミトイルアスコルビン酸、ヒドロキシプロパンジール(トリオーゼリダクトン)、2,3-ジヒドロキシ-2-シクロペンテン-1-オン(還元性酸(Reduktinsaeure, reductic acid))、または上記化合物の混合物が挙げられるが、特に、アスコルビン酸が好ましい)、および/またはチオール類(特に、システインまたはその塩が好ましい)、および/または亜硫酸塩(特に、亜硫酸ナトリウムが好ましい)、並びに上記の脱色剤の組み合わせの使用である。ここで、好ましくは少なくとも1種類のリダクトン(特に、アスコルビン酸若しくはイソアスコルビン酸またはその塩が好ましい)、少なくとも1種類のチオール類(特に、システインおよび/またはシステイン-ヒドロキシドが好ましい)、および少なくとも1種類の亜硫酸塩(特に、亜硫酸ナトリウムが好ましい)が使用される。

本発明の脱色剤は、酸化染料および/または直接染料で染色した繊維を、脱色残しを生じさせることなく、素早く、温和かつ均一に脱色できる。

次に、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるわけではない。

## 実施例

## 実施例1. 1～1. 5 :

## a. 酸化染毛剤

顕色物質（必要に応じて

混合量を表1に示す

 $\text{NH}_3$ （25%水溶液）または $\text{NaOH}$ （10%水溶液）を加える）

カップリング物質（必要に応じて

混合量を表1に示す

 $\text{NH}_3$ （25%水溶液）または $\text{NaOH}$ （10%水溶液）を加える）

ニトロ染料

混合量を表1に示す

ジナトリウムエチレンジアミノテトラアセテート

0. 30 g

亜硫酸ナトリウム

0. 40 g

ナトリウムラウリルエーテルスルフェート（28%水溶液）

10. 00 g

イソプロパノール

10. 00 g

アンモニア（25%水溶液）

9. 10 g

完全脱塩水

合計 100. 00 g

上記の染色キャリア物質5 gと、6%の過酸化水素溶液5 gとを混合した。得られたそのまま使用できる酸化染毛剤を髪に塗布して、刷毛で均一に延ばした。40℃で30分間作用させた後に、髪を生温い水でゆすいで乾かせた。

## b1. 脱色ゲル

アスコルビン酸

5. 00 g

メチルヒドロキシエチルセルロース

2. 00 g

（ドイツのヘキスト社製のTylose MHB 10. 000P）

システイン

2. 00 g

亜硫酸ナトリウム

0. 05 g

水

合計 100. 00 g

## b 2. 脱色ゲル

イソアスコルビン酸	5. 0 0 g
メチルヒドロキシエチルセルロース	2. 0 0 g
(ドイツのヘキスト社製のTylose MHB 10. 000P)	
システイン	2. 0 0 g
亜硫酸ナトリウム	0. 0 5 g
水	
合計	1 0 0. 0 0 g

## b 3. 脱色ゲル

アスコルビン酸ナトリウム	5. 6 0 g
メチルヒドロキシエチルセルロース	1. 5 0 g
(ドイツのヘキスト社製のTylose MHB 10. 000P)	
システイン-ヒドロクロリド	2. 5 0 g
亜硫酸ナトリウム	0. 0 5 g
クエン酸	5. 0 0 g
水	
合計	1 0 0. 0 0 g

## b 4. 脱色ゲル

アスコルビン酸	1 0. 0 0 g
ヒドロキシエチルセルロース	2. 0 0 g
グルタチオン	1. 0 0 g
水	
合計	1 0 0. 0 0 g

## b 5. 脱色バルサム

セチルステアリルアルコール	4. 5 0 g
セチルラクテート	0. 5 0 g
ジメチコン	0. 5 0 g
セチルトリメチルアンモニウムクロリド	0. 6 5 g

アスコルビン酸	6.00g
完全脱塩水	

合計 100.00g

b 6. 脱色ゲル

アスコルビン酸	6.00g
ヒドロキシエチルセルロース	2.00g

水

合計 100.00g

この脱色ゲルのpH値は、必要に応じて好適な酸又は塩基で2.5～3に調整される。

染色した髪に上記の脱色ゲルを塗布して、それぞれ摂氏37℃で30分間（脱色剤b1～b3の場合）、あるいは摂氏40℃で60分間（脱色剤b4およびb5の場合）、あるいは摂氏25～30℃で20～60分間（脱色剤b6の場合）プラスチックカバーを掛けて作用させる。その後、水とシャンプーで完全に洗浄して、酸性保型洗浄剤（pH＝2～3）で処理して水でゆすいで乾かせた。

この脱色処理の結果を表1に併せて表示する。

表1：染色と脱色の結果

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	

1.1 1, 4 - ジアミノ・2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ダークバイオレット 処理していない髪：  
ベンゼンスルフェート：0. 6 2 g 37. 29; +8. 13; +15. 88

1, 4 - ジアミノ・2 - メチルベンゼンスルフェート：  
0. 5 5 g

染色後：

5 - アミノ - 2 - メチルフェノール：0. 6 1 g 25. 24; +12. 32; +3. 35

b 2による1回脱色後：

35. 95; +9. 42; +14. 42 87

表1 (続き)

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.2	4 - アミノ - 2 - (アミノメチル) - フェノール ヒドロクロリド : 1.05g 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 0.61g	オレンジ	処理していない髪： 37.29; +8.13; +15.88  染色後： 30.22; +14.32; +14.00			b 1 による 1 回脱色後： 37.57; +9.35; +16.71 84

表1 (続き)

番号	顔色ノカップラーの組み合わせ	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.3	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート : 紫色 0. 44g 4 - アミノ - 3 - メチルフェノール : 0. 37g 2, 4 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - ベンゼンジヒドロクロリド : 0. 48g 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 0. 37g	処理していない髪 : 37.29; +8.13; +15.88  染色後 : 26.31; +4.95; +3.55  b3による1回脱色後 : 39.77; +9.37; +17.90				79

表1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ + ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.4	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール : 0.61 g 1 - ナフトール : 0.36 g 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 0.31 g	紫色	処理していない髪 : 37.29; +8.13; +15.88  染色後 : 30.42; +10.41; +7.99			81
	4 - [エチル - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] 1 - [2 (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ニトロ - ベンゼンヒドロクロリド (HCブルー-No. 12) : 0.5 g		b 1 による 1 回脱色後 : 37.72; +9.30; +14.26			

表1 (続き)

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.5	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート: 赤色		処理していない髪:			
	0. 2 2 g		83. 29; -0. 48; +10. 40			
	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール: 0. 5 0 g		染色後:			
	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール: 0. 6 1 g		47. 18; +31. 48; +17. 32			
			b 3による1回脱色後:			
			80. 94; +0. 33; +15. 74			90

表1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ +ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.6	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート : 暗褐色 0. 8 3 g 2 - アミノ - 4 - [ ( 2 - ヒドロキシエチル ) - アミノ ] アニソールスルフェート : 0. 4 2 g 4 - アミノ - 3 - メチルベンゼン : 0. 4 6 g 2 - アミノ - 6 - クロロ - 4 - ニトロフェノール : 0. 2 2 5 g		処理していない髪 : 34.41; +7.27; +13.78  染色後 : 21.22; +4.66; +3.90  b 3 による1回脱色後 : 33.87; +7.53; +13.97			96

表 1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ + ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.7	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート : 0. 8 3 g 2 - アミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) - アミノアソールスルフェート : 0. 4 2 g 4 - アミノ - 3 - メチルフェノール : 0. 4 6 g  2 - アミノ - 6 - クロロ - 4 - ニトロフェノール : 0. 2 2 5 g	暗褐色	処理していない髪 : 34. 41; +7. 27; +13. 78  染色後 : 21. 22; +4. 66; +3. 90  b 5 による 1 回脱色後 : 33. 87; +7. 53; +13. 97			96

表 1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ +ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.8	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール : 1.92 g	青紫色	処理していない髪 :			
	1 - ナフトール : 0.32 g		34.41; +7.27; +13.78			
	2 - アミノ - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル) - アミノ] -		染色後 :			
	アニソールスルフェート : 0.61 g		22.82; +8.86; +3.87			
	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 1.38 g		b 4 による 1 回脱色後 :			
	HCフル-12 : 1.00 g		35.38; +8.95; +12.92			86

表 1 (続き)

番号	顔色ノカップラーの組み合わせ +ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値 L      a      b	脱色 - %
1.9	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール : 1. 43 g	ぶどう酒色	処理していない髪 :	
	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート :		34. 41; +7. 27; +13. 78	
	0. 28 g			
	2 - アミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) -		染色後 :	
	アミノアソールスルフェート : 0. 42 g		22. 10; +6. 80; +3. 54	
	1 - ナフトール : 0. 21 g			
	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 0. 92 g		b 5 による 1 回脱色後 :	
			32. 29; +8. 14; +11. 43	83
	2 - アミノ - 6 - クロロ - 4 - ニトロフェノール :			
	0. 075 g			
	HCブルー 12 : 0. 66 g			

表1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ +ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.10	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート : 2. 2 g	ダークバイオレット	処理していない髪 : 34.41; +7.27; +13.78			
	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 1. 23 g		染色後 : 20.04; +7.55; +0.08			
			b 6 による 1 回脱色後 (60分、40℃) : 31.85; +9.28; +14.54			83

表 1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ +ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.11	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール: 1. 2 g 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール: 0. 6 2 g	濃いオレンジ色 - 赤色	処理していない髪: 34. 41; +7. 27; +13. 78  染色後: 27. 66; +23. 98; +15. 06			78
			b 6 による 1 回脱色後 (6 0 分、4 0 °C): 33. 83; +10. 92; +15. 08			

表1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ + ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.12	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ベンゼンスルフェート : 1. 25 g 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 1, 3 - フェニレン - ジアミンジヒドロクロリド : 1. 20 g	青色 - 黒色	処理していない髪 : 34. 41; +7. 27; +13. 78  染色後 : 19. 76; +0. 70; -2. 15			83
			b 6 による 1 回脱色後 (60分、40℃) : 32. 21; +10. 31; +12. 98			

表 1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ + ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.13	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール : 1.92 g 1 - ナフトール : 0.32 g 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 1.38 g 2 - アミノ - 4 [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] アニソールスルフェート : 0.61 g	赤褐色	処理していない髪 : 34.41; +7.27; +13.78  染色後 : 28.18; +15.19; +11.12			75
			b 6 による 1 回脱色後 (60分、40℃) : 34.65; +9.63; +14.76			

表 1 (続き)

番号	顔色ノカップラーの組み合わせ + ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	

1.14 1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート: ダークバイオレット 処理していない髪: (4)

0. 55 g 34. 41; +7. 27; +13. 78

2 - メチル - 1 - ナフトールアセテート: 0. 5 g

5 - アミノ - 2 - メチルフェノール: 0. 31 g

染色後:

20. 74; +7. 91; -0. 53

b 6 による 1 回脱色後

(60 分、40℃):

35. 20; +9. 05; +14. 40 90

表 1 (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ + ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値			脱色 - %
			L	a	b	
1.15	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ベンゼンスルフェート : 1. 2 g	紫色	処理していない髪 :			
	5 - ( (2, 2, 2, - トリフルオロエチル) - アミノ) - 2 - メチルフェノール : 1. 0 g		染色後 :			
			84. 20; -1. 36; +8. 81			
			25. 22; +18. 36; -4. 83			
			b 6 による 1 回脱色後			
			(60 分、40℃) :			
			70. 83; +9. 59; +19. 81			69

表1 (続き)

番号	顕色ノカップラーの組み合わせ +ニトロ染料	染色後の色調	染色測定値 L      a      b	脱色 - %
----	--------------------------	--------	--------------------------	--------

1.16	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート : 濃い赤色 0.55g	処理していない髪 :	34.41; +7.27; +13.78	
	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール : 0.6g	染色後 :	21.13; +14.99; +5.29	
	5 - アミノ - 2 - メチルフェノール : 0.62g	b6による1回脱色後 (60分、40℃) :	35.65; +10.35; +16.84	74

実施例2. 1 ~ 2. 30 :

染色は脱色した髪に実施例1に記載の方法で行った (染料前駆体の濃度 : 0.

0.5 M)。

脱色は脱色ゲル b 1、b 2、または b 3 を使用して行った。

染色した髪に上記の脱色剤を塗布して、それぞれ摂氏 37℃で 30 分間プラスチックカバーを掛けて作用させた。その後、水とシャンプーで完全に洗って、酸性保型洗浄剤 (pH = 2 ~ 3) で処理して水でゆすいで乾かせた。

染色および脱色処理の結果を、次の表 2 に併せて表示する。

表2：染色と脱色の結果

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.1	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール; 2 - アミノ - 4 - [(2 - ヒドロキシエチルアミノ) - アニソールスルフェート	淡い紫色	b 3	3 0	うす黄色
2.2	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 2 - アミノ - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - アニソールスルフェート	紺色	b 3	3 0	うすい ベージュ色
2.3	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 1, 3 - ジヒドロキシベンゼン	褐色	b 1	3 0	ベージュ色

表2：(続き)

番号	顕色ノカップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.4	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 3 - アミノフェノール	濃い灰色 - 紫色	b 3	3 0	うす赤茶色
2.5	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 1 - ナフトール	紺色	b 2	3 0	灰色
2.6	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 3 - アミノ - 6 - メトキシ - 2 - (メチルアミノ) - ピリジン	紺色	b 1	3 0	浅茶色

表 2 : (続き)

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.7	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート ; 5 - [ ( 2 - ヒドロキシエチルアミノ ) - 1, 3 - ベンゾジオクソールヒドロクロリド	緑色 - 黒色	b 3	3 0	浅緑色
2.8	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート ; 1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン	茶色	b 3	3 0	淡い茶色
2.9	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール ; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	サーモンピンク	b 3	2 0	無色

表 2 : (続き)

番号	顕色ノカップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.10	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1.H - ピラゾール; 1 - ナフトール	濃いキツネ色	b 1	3 0	ピンク色
2.11	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 1, 3 - ジ (2, 4 - ジアミノフェノキシ) プロパン	ダークブルー	b 3	3 0	うすいオレンジ 色 - ベージュ色
2.12	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ベンゼンスルフェート; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	濃い紫色	b 2	2 0	うすい黄色

表 2 : (続き)

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.13	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 1, 3 - ジヒドロキシベンゼン	キツネ色	b 3	3 0	うすい ピンク色
2.14	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 3 - アミノフェノール	赤色	b 3	2 0	無色
2.15	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 3 - アミノ - 6 - メトキシ - 2 - メチルアミノ - ピリジン	青色 - 黒色	b 3	3 0	ベージュ色 - 灰色

表2: (続き)

番号	顔色/カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.16	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 2 - アミノ - 4 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - アニソールスルフェート	赤褐色 - 赤色	b 2	3 0	うす赤褐色 - 赤色
2.17	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン	赤色	b 3	3 0	うすい ピンク色

表2：(続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.18	4-アミノフェノール； 5-アミノ-2-メチルフェノール	サーモンピンク	b3	20	無色
2.19	1, 4-ジアミノベンゼン； 5-アミノ-2-メチルフェノール	紫色	b3	30	うすい ベージュ色
2.20	2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジンスルフェート；青色 5-アミノ-2-メチルフェノール		b3	20	無色

表 2 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.21	2, 5 - ジアミノ - 4 - メチルフェノール - ジヒドロクロリド; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	ダークブルー	b 3	3 0	うすいグレー
2.22	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール; 2, 4 - ジアミノ - 6 - メチルフェノール	ベージュ色	b 3	3 0	うすい黄色
2.23	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 3 - アミノ - 2 - メチルフェノール	茶色	b 3	3 0	淡い茶色

表 2 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.24	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 3 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノフェノール	濃い赤色	b 3	30	うすい ピンク色
2.25	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 5 - (2 - ヒドロキシエチル) - アミノ - 2 - メチルフェノール	濃いオレンジ色	b 3	30	うすい オレンジ色
2.26	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール; 5 - アミノ - 2 - エチルフェノール	ピンク色 - オレンジ色	b 3	20	無色

表 2 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.27	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 2 - メチル - 1 - ナフトールアセテート	濃いピンク色	b 3	3 0	うすい ピンク色
2.28	1, 4 - ジアミノベンゼン; 1, 3 - ジアミノベンゼン	ダークブルー	b 3	3 0	ベージュ色
2.29	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ベンゼンスルフェート; 1, 3 - ジアミノベンゼン	ダークブルー	b 3	2 0	うすい黄色

表2：(続き)

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
2.30	4-アミノ-3-メチルフェノール(0.06%) ; 1-ナフトール(0.04%) ; 5-アミノ-2-メチルフェノール(0.03%)	赤ピンク色	b2	20	無色

実施例3. 1～3. 32：

染色は実施例1に記載の方法で脱色した髪に対して行った（染料前駆体の濃度

: 0.05 M)。

脱色は次の薬剤を使用して行った。

A: 脱色ゲル (例えば、実施例 1 の b 6)

B: 脱色溶液:

アスコルビン酸	10 g
完全脱塩水	90 g
合計	100 g

C: 脱色バルサム:

セチルステアリルアルコール	4.50 g
セチルラクテート	0.50 g
ジメチコン	0.50 g
セチルトリメチルアンモニウムクロリド	0.65 g
アスコルビン酸	6.00 g
完全脱塩水	
合計	100.00 g

この脱色バルサムの pH 値は、NaOH の 2% 水溶液を使用して 2.5 に調整した。

D: 脱色泡:

セチルステアリルアルコール	1.30 g
PEG-35 ひまし油	0.47 g
セチルトリメチルアンモニウムクロリド	0.94 g
アスコルビン酸	6.00 g
完全脱塩水	
合計	100.00 g
プロパン/ブタン (5 バール)	6.00 g

この脱色泡の pH 値は、NaOH の 2% 水溶液を使用して 2.5 に調整した。

髪を 40℃ で 20～60 分間この脱色剤で処理した後に、水とシャンプーで完全に洗って乾かせた。

この染色および脱色処理の結果を、次の表3に併せて表示する。

表3：染色と脱色の結果

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色方法	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.1	4-アミノ・3-メチルフェノール； 2-アミノ・4-(2-ヒドロキシエチルアミノ)- アニソールスルフェート	淡い紫色	B	60	うすい黄色
3.2	1,4-ジアミノ・2-メチルベンゼンスルフェート； 2-アミノ・4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ- アニソールスルフェート	紺色	B	60	うすい灰青色

表 3 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.3	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 1, 3 - ジヒドロキシベンゼン	茶色	C	45	淡い茶色
3.4	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 3 - アミノフェノール	濃い灰色 - 紫色	C	45	うすい赤茶色
3.5	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 1 - ナフトール	紺色	C	60	灰色

表 3 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.6	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート ; 紺色 3 - アミノ - 6 - メトキシ - 2 - メチルアミノ - ピリジン	紺色	A	60	茶色
3.7	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート ; 緑色 - 黒色 5 - ( (2 - ヒドロキシエチルアミノ) - 1, 3 - ベンゾジオキソールヒドロクロリド	緑色 - 黒色	C	45	浅緑色
3.8	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート ; 茶色 1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン	茶色	C	60	淡い茶色

表3：(続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.9	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	サーモンピンク	D	20	無色
3.10	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 1 - ナフトール	濃いキツネ色	B	45	ピンク色
3.11	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 3, 5 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ安息香酸	ピンク色 - オレンジ色	B	60	うすい ピンク色

表 3 : (続き)

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.12	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ベンゼンスルフェート; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	濃い紫色	A	20	うすい黄色
3.13	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 1, 3 - ジヒドロキシベンゼン	キツネ色	A	30	うすい ピンク色
3.14	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 3 - アミノフェノール	赤色	A	20	うすい ベージュ色

表 3 : ( 続 き )

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.15	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 3 - アミノ - 6 - メトキシ - 2 - メチルアミノ - ピリジン	青色 - 黒色	B	60	灰色
3.16	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 2 - アミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - アニソールスルフェート	赤褐色 - 赤色	B	60	うすい赤褐色 - 赤色

表3：(続き)

番号	顕色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.17	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルベンゼン	赤色	B	60	うすい ピンク色
3.18	4 - アミノフェノール; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	サーモンピンク	A	20	無色
3.19	1, 4 - ジアミノベンゼン; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	紫色	A	45	うすい ベージュ色

表 3 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.20	2, 4, 5, 6 - テトラアミノピリミジンスルフェート; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	青色	A	20	無色
3.21	2, 5 - ジアミノ - 4 - メチルフェノール - ジヒドロクロリド; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	ダークブルー	A	60	うすい灰色
3.22	1, 4 - ジアミノ - 2 - ヒドロキシメチルベンゼン; 5 - アミノ - 2 - メチルフェノール	ベージュ色	A	60	うすい オレンジ色

表3: (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.23	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール; 2, 4 - ジアミノ - 6 - メチルフェノール	ベージュ色	A	60	うすい黄色
3.24	1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルベンゼンスルフェート; 3 - アミノ - 2 - メチルフェノール	茶色	A	60	淡い茶色
3.25	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 3 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノフェノール	濃い赤色	B	60	うすい ピンク色

表 3 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.26	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 5 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - 2 - メチルフェノール	濃いオレンジ色	B	60	うすい オレンジ色
3.27	4 - アミノ - 3 - メチルフェノール/ 5 - アミノ - 2 - エチルフェノール	ピンク色 - オレンジ色	A	20	無色

表 3 : (続き)

番号	顔色／カップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
3.28	4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1H - ピラゾール; 2 - メチル - 1 - ナフトールアセテート	濃いピンク色	B	60	うすい ピンク色
3.29	1, 4 - ジアミノベンゼン/ 1, 3 - ジアミノベンゼン	ダークブルー	A	60	ベージュ色
3.30	1, 4 - ジアミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチル) - ベンゼンスルフェート / 1, 3 - ジアミノベンゼン	ダークブルー	A	20	うすい黄色

表 3 : (続き)

番号	顕色ノカップラーの組み合わせ	染色後の色調	脱色ゲル	脱色時間 (分)	脱色後の色調
----	----------------	--------	------	-------------	--------

3.31	4-アミノ-3-メチルフェノール (0.06%) ; 1-ナフトール (0.04%) ; 5-アミノ-2-メチルフェノール (0.03%)	赤ピンク色	A	20	無色
------	---	-------	---	----	----

実施例 4 : 色調剤

HCブルー No. 12

0.60 g

H C レッド No. 13	1.00 g
セチルステアリルアルコール	1.30 g
セチルトリメチルアンモニウムクロリド	0.47 g
エトキシ化ひまし油（エチレンオキサイド 35 M）	0.47 g
完全脱塩水	
合計	100.00 g

この色調剤の pH 値は、5.5～6.5 に調整される。

上記の色調剤 10 g を髪に塗布して、刷毛で均一に延ばした。40℃での30分間の作用時間の後に、髪をぬるま湯でゆすいで乾かせた。髪は赤紫色に染色されていた。

このように染色した髪を、上記の脱色剤 b1 を使用して摂氏 40℃で60分間処理する。そして、水とシャンプーで完全に洗って乾かせた。

このようにして処理した髪は、その本来の色を取り戻した。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/EP 97/04699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/13 A61K7/135

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 537 (C-1003), 6 November 1992 & JP 04 202120 A (SHISEIDO CO LTD), 22 July 1992, see abstract	1, 2, 8
A	FR 2 615 390 A (LEEMAN LOPES GINETTE) 25 November 1988 see the whole document	1, 7
A	FR 2 657 781 A (OREAL) 9 August 1991  see examples	1, 2, 7, 14, 15
	---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 1998

Date of mailing of the international search report

25/02/1998

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Jona! Application No

PCT/EP 97/04699

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI  Week 7516  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 75-26451w  XP002055543  &amp; JP 49 081 548 A (YAJIMA T.) 6 August 1974  see abstract</p> <p>---</p>	1,7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 003, no. 152 (C-067), 14 December 1979  &amp; JP 54 129134 A (SHISEIDO CO LTD), 6 October 1979,  see abstract</p> <p>---</p>	1,2,8
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 096, no. 004, 30 April 1996  &amp; JP 07 330560 A (SHISEIDO CO LTD), 19 December 1995,  see abstract</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI  Week 9433  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 94-264620  XP002055544  &amp; CA 2 111 759 A (EASTMAN KODAK CO.) 19 June 1994  see abstract</p> <p>---</p>	1,7
A	<p>EP 0 401 454 A (MONO-COSMETIC S. A.) 12 December 1990  cited in the application  see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 36 42 097 A (HENKEL KOMMANDIT  GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 16 June 1988  cited in the application  see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 14 44 216 A (CLAIROL INC.) 21 November 1968  see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 930 581 C (WERNER BUSER ET AL.) 21 July 1955  see the whole document</p> <p>-----</p>	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04699

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2615390 A	25-11-88	NONE	
FR 2657781 A	09-08-91	NONE	
EP 401454 A	12-12-90	CH 677188 A FI 94590 B	30-04-91 30-06-95
DE 3642097 A	16-06-88	JP 63162616 A	06-07-88
DE 1444216 A	21-11-68	CH 479301 A FR 1408167 A GB 995948 A SE 317157 B US 3488138 A	15-10-69 15-12-65 10-11-69 06-01-70
DE 930581 C		BE 499903 A CH 309459 A	

## フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 19716780. 2  
(32) 優先日 平成9年4月22日(1997. 4. 22)  
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), BR, JP, US